

文章编号: 1006-9941(2002)04-0168-03

# $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂上硝基氯苯 的区域选择性合成研究

程广斌, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 制备了一系列钨锆原子比不同的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  固体酸催化剂, 并对其进行了表征; 研究了  $\text{WO}_3$  的不同含量和不同焙烧温度条件下制备的催化剂对硝酸硝化氯苯的区域选择性。结果表明: 在醋酐存在下,  $600^\circ\text{C}$  焙烧的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  (0.15) 催化剂催化下, 氯苯与等物质的量的硝酸反应, 其产物具有强对位选择性, 氯苯一硝化产物中邻/对硝基氯苯异构体的质量比达 0.30, 产物得率可达 55.8%。该反应快速, 并将对硝基化合物的绿色合成产生极其重要的影响。

**关键词:**  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ ; 氯苯; 选择性合成; 催化硝化

**中图分类号:** O643.32

**文献标识码:** A

## 1 引 言

提高有机合成产物的选择性, 减少甚至消除有机合成过程中的环境污染, 即实现有机化合物的绿色合成工艺, 具有经济和环境的双重效益, 是目前合成化学的研究热点。硝基氯苯是重要的有机中间体, 在炸药、医药、农药、染料等领域中有着广泛的应用, 国内年使用量达数十万吨。目前硝基氯苯的工业制备均采用硝磺混酸硝化技术。但该法无选择性, 生成一硝基氯苯异构体的组成为邻硝基氯苯 (ortho) 33%、对硝基氯苯 (para) 66% 和 1% 的间硝基氯苯 (meta), 邻对硝基氯苯异构体质量比 (ortho/para) 为 0.5, 而且产生大量废酸, 环境污染严重。同时, 市场对邻对硝基氯苯的需求又常常波动较大, 因此开发绿色硝化路径, 提高一硝化产物的选择性, 已经受到国内外的广泛重视<sup>[1-4]</sup>。近年来, 一些环境友好的固体酸不断被开发。自 1979 年发现了  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  固体超强酸以来, 因其具有制备简单、酸性强、污染小和易分离等优点在有机合成领域应用范围不断扩大, 应用前景亦愈来愈广阔<sup>[5-6]</sup>。本实验利用一系列  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  固体超强酸, 代替浓硫

酸作为氯苯一硝化反应的催化剂, 以消除硝化过程中的废酸污染, 研究了它们对氯苯选择性硝化反应的催化性能, 表明对提高氯苯一硝化反应的对位选择性具有较满意的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

气相色谱仪 (GC1102 型, 上海分析仪器厂), OV-101 弹性石英毛细管柱, FID 检测器; 测试温度为 INJ  $230^\circ\text{C}$ , COL  $120^\circ\text{C}$ , DET  $210^\circ\text{C}$ 。X-射线衍射仪 (Advance 8, Bruker), Cu  $\text{K}\alpha$ 。所用试剂均为化学纯以上。

### 2.2 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 的制备

将一定量的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  溶于蒸馏水中, 再将一定量的钨酸铵溶于上述溶液, 在快速搅拌下滴加 28% 的浓氨水直到该体系的 pH 值为 9.0 ~ 10.0。得到的沉淀物陈化 24 h 后, 过滤, 反复洗涤吸滤直至滤液中无  $\text{Cl}^-$  为止。将所得的沉淀物在  $100 \sim 110^\circ\text{C}$  下干燥 24 h, 冷却后研磨成 100 目以下, 用 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以 15 mL/g 细粉的比例浸渍 20 min, 过滤后在  $100 \sim 110^\circ\text{C}$  下干燥 24 h, 在一定温度下焙烧 3 h, 制得  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂 (文中催化剂后的括号中标明  $\text{WO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  的物质的量之比)。

### 2.3 氯苯一硝化产物的合成

在反应瓶中放置 15 mL  $\text{CCl}_4$ 、一定量上述已制备的催化剂、6.0 mL 醋酐和 5.0 mL 氯苯, 水浴条件下滴

收稿日期: 2002-07-18; 修回日期: 2002-09-19

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK99071) 和南京理工大学科研发展基金资助

作者简介: 程广斌 (1969 -), 男, 讲师, 博士生, 主要从事硝化产品的绿色合成化学和工艺学的研究。

加质量浓度为 1.4 g/mL 的浓硝酸 5.0 mL,滴加完毕后,升至一定温度,磁力搅拌反应 30 min。反应结束后,过滤分出有机相,采用  $w(\text{NaHCO}_3) = 5\%$  的水溶液和水洗涤至近中性,以硝基苯作内标物进行气相色谱分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体结构分析

将不同物质的量之比的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  固体酸催化剂在 550 °C 的温度下焙烧 3 h, 然后进行 X-射线衍射测定, 所得结果如图 1 所示。

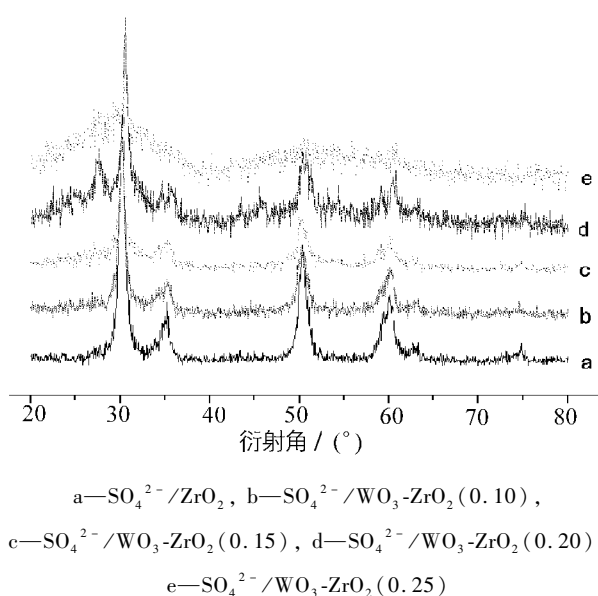


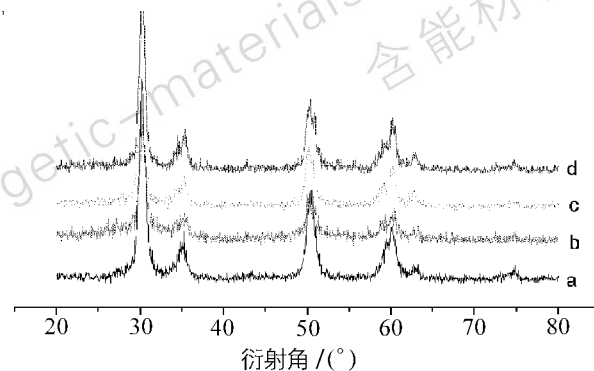
图 1  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{WO}_3$  含量不同的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{ZrO}_2$  with different  $\text{WO}_3$  content

从图 1 可以看出  $\text{WO}_3$  含量对催化剂物相结构的影响。随着  $\text{WO}_3$  含量的增加, 催化剂的晶型在变化。 $\text{WO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  的物质的量之比为 0.15 时, 主要是四方相的  $\text{ZrO}_2(t)$  及少量单斜相的  $\text{ZrO}_2(m)$ , 由于  $\text{ZrO}_2(t)$  的晶粒比  $\text{ZrO}_2(m)$  的小, 因而  $\text{ZrO}_2(t)$  含量多的催化剂其表面积较大, 吸附  $\text{SO}_4^{2-}$  的量多, 酸量较大。 $\text{WO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  的摩尔比在 0.15 及以下时, 检测不到  $\text{WO}_3$  的衍射峰, 说明  $\text{WO}_3$  在  $\text{ZrO}_2$  中处于高度分散态, 而当  $\text{WO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  的摩尔比在 0.15 以上时, 在  $2\theta$  为 27° 附近出现了  $\text{WO}_3$  晶相的衍射峰, 催化剂的晶型变差, 影响了其比表面积的大小。

将物质的量之比为 0.15 的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  固体酸催化剂在不同温度下焙烧 3 h, 然后进行 X-射线衍射测定, 所得结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出: 随着焙烧温度的升高,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.15)$  的衍射峰有变窄和变高的趋势, 表明随着温度升高催化剂的结晶度提高。



a— $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2(550\text{ °C})$ , b— $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.15)550\text{ °C}$ ,  
c— $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.15)600\text{ °C}$ ,  
d— $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.15)650\text{ °C}$

图 2 不同温度焙烧  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.15)$  的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.15)$

with different calcinations temperature

#### 3.2 催化剂组成对氯苯硝化反应的影响

取 550 °C 下焙烧 3 h 后所得到的不同  $\text{WO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  物质的量之比的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  固体酸催化剂 1.0 g, 按上述实验方法进行氯苯的硝酸硝化实验, 结果列于表 1。

表 1  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  催化剂对硝化反应的影响

Table 1 Selective nitration of chlorobenzen over solid acid catalysts

催化剂	硝基氯苯异构体			一硝化产物得率	
	/%			邻/对	/%
	邻	间	对		
$\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.1)$	17.8	0.7	81.5	0.22	19.9
$\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.15)$	19.9	1.6	78.5	0.25	35.7
$\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.20)$	21.7	0.9	77.4	0.28	32.6
$\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.25)$	22.9	0.7	76.3	0.30	27.3
$\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2(0.30)$	20.3	2.1	75.6	0.29	22.7
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	22.3	0.8	80.3	0.24	51.6

表 1 表明, 催化剂中  $\text{WO}_3$  的含量对其催化活性影响显著,  $\text{WO}_3$  与  $\text{ZrO}_2$  物质的量之比为 0.15 时, 表现出最高的活性, 这从前面的 XRD 谱图可知是由于此时四方相  $\text{ZrO}_2$  最多的缘故。随着  $\text{WO}_3$  含量的增加, 出现了  $\text{WO}_3$  晶相的衍射峰, 可能由于  $\text{WO}_3$  晶粒对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附较弱, 导致单位质量催化剂上酸量的降低, 但硝化产物异构体的邻对比变化不大, 说明  $\text{WO}_3$  的引入对催

化剂的酸强度几乎没有什么改变,而只改变了催化剂的酸量。

### 3.3 焙烧温度对硝化反应的影响

取不同温度下焙烧 3 h 后所得的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  (0.15) 固体酸催化剂 1.0 g, 按上述实验方法进行氯苯的硝酸硝化实验, 结果列于表 2。

表 2  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  (0.15) 的焙烧温度对氯苯硝化的影响

焙烧温度 /°C	硝基氯苯异构体 /%			邻/对	一硝化产物得率 /%
	邻	间	对		
	550	19.9	1.6		
600	22.3	2.6	75.1	0.30	55.8
650	23.1	2.7	74.2	0.31	35.2
700	20.9	2.3	76.8	0.27	32.6

表 2 表明: 催化剂的焙烧温度对其催化活性产生显著的影响, 焙烧温度在 600 °C 时催化剂的活性最好; 而焙烧温度高于 600 °C 后催化活性迅速降低, 这可能是由于 600 °C 焙烧的催化剂比表面最大, 表面硫含量最高, 因而酸量最大的缘故, 这与前面的 X-射线衍射结果一致。随着焙烧温度的升高, 造成催化剂比表面降低, 表面硫含量减少, 酸量降低, 导致催化活性迅速下降。但硝化产物的邻对比却基本上不变。说明焙烧温度的改变对酸中心的酸强度无显著影响。

600 °C 焙烧的  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  (0.15) 催化剂, 其

催化氯苯一硝化反应时, 显示出良好的对位选择性, 催化剂制备和分离容易, 可再生利用, 可从源头上阻止污染的产生, 因此, 该类催化剂用于氯苯的一硝化反应, 显示出极好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Sato H, Nagai K, Yoshioka H, et al. Vapor phase nitration of benzene over solid acid catalysts III. nitration with nitric acid (2); mixed metal oxide treated with sulfuric acid and heteropolyacid partially neutralized [J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 175: 209 - 213.
- [2] Smith K, Musson A, Deboos G A. A novel method for the nitration of simple aromatic compounds [J]. J. Org. Chem., 1998, 63: 8448 - 8454.
- [3] Francis J W, Anthony G M B, D. Christopher Braddock, et al. Hafnium (IV) and zirconium (IV) triflates as superior recyclable catalysts for the atom economic nitration o-nitrotoluene [J]. Tetrahedron Letters, 1998, 39: 1641 - 1642.
- [4] Landau M V, Kogan S B, Tavor D, et al. Selectivity in heterogeneous catalytic processes [J]. Catalysis Today, 1997, 36: 497 - 510.
- [5] 赵壁英, 马华容, 唐有祺. 制备方法对  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  结构的影响及固体超强酸的结构特征 [J]. 催化学报, 1995, 16(3): 171 - 176.
- [6] 张玉玲, 毕颖丽, 催湘浩, 等.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  及载 Pt 催化剂上正丁烷异构化反应 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(1): 112 - 115.

## Study on Regioselective Synthesis of Mononitrochlorobenzene on $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ Catalysts

CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** A series of solid superacid catalyst of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  containing different ratio of  $\text{WO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  have been prepared and characterized; regioselectivities of chlorobenzene mononitration with nitric acid, on these catalysts having different  $\text{WO}_3$  content and calcination temperature, were investigated. Experiments show that chlorobenzene is nitrated with high para-selectivity at present of acetic anhydride using  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  by a calcination step for 3 h at 600 °C as catalyst and a stoichiometric quantity of nitric acid. Nitration of chlorobenzene gives a 55.8% yield of mononitro compounds, and an ortho-para isomer ratio 0.30 in product distribution of chlorobenzene mononitration. The process is rapid, and represents an attractive method for green synthesis of nitroaromatic compounds.

**Key words:**  $\text{SO}_4^{2-}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ ; chlorobenzene; regioselective synthesis; catalytic nitration